



POLYMEERINÄYTTEIDEN VALMISTUS JA TESTAUS

Julkinen osa

Heidi Ylinen

Opinnäytetyö
Toukokuu 2015
Paperi-, tekstiili- ja kemian-
tekniikka
Kemiantekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Paperi-, tekstiili- ja kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikan suuntautumisvaihtoehto

YLINEN, HEIDI:

Polymeerinäytteiden valmistus ja testaus

Opinnäytetyö 60 sivua, joista liitteitä 8 sivua
Toukokuu 2015

Paperikoneen kenkäpuristimen hihna valmistetaan polyuretaanielastomeerista. Yksi uretaanielastomeerin valmistuskomponenteista on esipolymeeri, joka sisältää di-isosyanaattia. Höyrystyessään vapaa sitoutumaton isosyanaatti aiheuttaa ihmiselle muun muassa erilaisia hengitystieoireita. Tästä johtuen raaka-ainevalmistajille on tullut tarve kehittää turvallisempia ja työhygieenisempiä vaihtoehtoja. Erilaisilla menetelmillä, kuten tislamalla ja uuttamalla, on onnistuttu vähentämään vapaan isosyanaatin määrää esipolymeerissa jopa alle yhteen prosenttiin. Tämän tyyppistä materiaalia kutsutaan low free -esipolymeeriksi. Opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää difenyyylimetaanidi-isosyanaatti-pohjaisten eli MDI-esipolymeerien low free -laadun soveltuvuutta kenkäpuristinhihnan valmistusmateriaaliksi. Lisäksi suoritettiin vertailua kahden eri p-fenyleenidi-isosyanaatti-esipolymeerin välillä.

Uretaanielastomeerinäytteet valmistettiin eetteripohjaisista low free -esipolymeereista, jotka erosivat toisistaan isosyanaattipitoisuuksiltaan. Ketjunjatkajana käytettiin 1,4-butaanidiolia sekä erilaisia diamiineja, kuten DETDA, MCDEA ja DMTDA, ja näiden seoksia. Uretaanikomponenttien laskentakaavojen avulla laadittiin reseptit, joista saatiin esipolymeerin ja ketjunjatkajan optimaalinen sekoitussuhde. Näytteet valmistettiin SpeedMixer-sekoituslaitteella. Materiaalin kovuuden osalta tavoiteltiin 92–94 Shore A:n lukemia. Näytteistä testattiin kulutuksenkesto ja jäännöspuristuma sekä ajettiin vertailtavaksi eri raaka-aineyhdistelmien IR-spektrit. Osa näytteistä testattiin puristusvesihaudekokeessa. Kokeen avulla selvitettiin materiaalien veden absorptiota. Lisäksi osasta näytteitä tehtiin dynaamis-mekaaninen termoaalyysi, jonka tulosten perusteella saatiin tietoa elastomeerin varastomodulista ja häviökertoimesta.

Opinnäytetyö koostuu kirjallisuustutkimuksesta, reseptikehityksestä, näytteiden valmistuksesta sekä niiden testaamisesta ja tulosten käsittelystä. Saatujen tulosten pohjalta voidaan tehdä päätelmiä raaka-aineiden yhteensopivuudesta sekä niillä saavutettavista ominaisuuksista. Low free MDI -esipolymeereilla saatiin suoritettujen testien osalta varsin kelvollisia tuloksia, jotka kannustavat tekemään lisäselvitystä materiaalin sopivuudesta kenkäpuristinhihnoihin. Tulokset toimivat hyvänä pohjana mahdolliselle jatkotutkimukselle.

Opinnäytetyö on tehty Valmet Technologies Oy:lle ja se sisältää luottamuksellista aineistoa. Työn tulokset, niiden käsittely sekä johtopäätökset on poistettu julkisesta versiosta.

Asiasanat: polyuretaanielastomeeri, di-isosyanaatti, low free MDI

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Paper, Textile and Chemical Engineering
Option of Chemical Engineering

YLINEN, HEIDI:
Manufacturing and Testing of Polymer Samples

Bachelor's thesis 60 pages, appendices 8 pages
May 2015

The purpose of this thesis was to manufacture and test samples made of low free diphenylmethane diisocyanate (MDI) prepolymer and evaluate its suitability as a shoe press belt material. A shoe press belt in a paper machine is made of polyurethane elastomer. Polyurethane elastomer consists of prepolymer and curative. Prepolymer contains diisocyanate which in its unreacted form is harmful to health. Raw material producers have been able to develop so called low free prepolymers. These are more industrial hygienic because of their reduced level of free diisocyanate.

The theoretical part explores the chemistry of polyurethane elastomers and the theory of low free MDI prepolymers. The empirical section consists of manufacturing, testing and interpretation of the results. The samples were made of ether-based low free prepolymers with different contents of isocyanate. Both diols and diamines were used as curatives. Hardness, abrasion resistance and compression set were measured from the samples and IR-spectrums were scanned. Also, the dynamic properties and the effect of mechanical stress to the water absorption were studied.

Based on the obtained results conclusions of the compatibility of raw materials and properties achieved can be done. The results encourage to additional research of the low free MDI prepolymers.

This thesis is made for Valmet Technologies Ltd and it contains confidential material. The results and the conclusions have been removed from the public version of the report.

Key words: polyurethane elastomer, diisocyanate, low free MDI

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	POLYURETAANI	7
2.1	Yleistä	7
2.2	Polyuretaanin rakenne.....	7
3	POLYURETAANIELASTOMEERIN VALMISTUS.....	11
3.1	Raaka-aineet.....	11
3.1.1	Isosyanaatit.....	11
3.1.2	Polyolit	13
3.1.3	Ketjunjatkajat	14
3.2	Esipolymeerimenetelmä.....	16
4	LOW FREE MDI	19
5	NÄYTTEIDEN VALMISTUS.....	22
6	TESTAUSMENETELMÄT	25
6.1	Kovuus	25
6.2	Kulutuksenkesto.....	26
6.3	Jäännöspuristuma.....	26
6.4	Puristusvesihaudekoe	27
6.5	Muut menetelmät	28
7	VALMISTETUT NÄYTTEET JA KOOTUT TULOKSET.....	29
8	TULOSTEN KÄSITTELY	30
9	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA	31
	LÄHTEET.....	34
	LIITTEET	36

LYHENTEET JA TERMIT

BDO	1,4-butaanidioli
DETDA	dietyylitolueenidiamiini
DMTDA	dimetyylitiotolueenidiamiini
DMTA	dynaamis-mekaaninen termoanalyysi
FT-IR	Fourier-muunnos-infrapunaspektrometri
HQEE	hydrokinoni-bis(2-hydroksyylietyyli)eetteri
LF/LM	low free/low monomer
MCDEA	4,4'-metyleenibis(3-kloori-2,6-dietylianiliini)
MDI	difenyylimetaanidi-isosyanaatti
MOCA	4,4'-metyleeni-bis(2-kloorianiliini)
NCO %	isosyanaattipitoisuus
PCL	polykaprolaktoni
PPDI	p-fenyleenidi-isosyanaatti
PPG	polypropyleenieetteriglykoli
PTMEG	polytetrametyleenieetteriglykoli
TDI	tolueenidi-isosyanaatti

1 JOHDANTO

Paperi- ja kartonkikoneiden puristinosan tarkoituksena on poistaa määstä rainasta mahdollisimman paljon vettä. Puristinosan suorituskykyä voidaan olennaisesti parantaa kenkäpuristimien avulla. Kenkäpuristinhihna joutuu käytössä kovalle koetukselle. Hihnalta vaaditaan muun muassa puristuksenkestoa, öljyn- ja vedenkestoa sekä kulumiskestävyyttä. Kenkäpuristinhihna eli belt valmistetaan polyuretaanielastomeerista, jolla on poikkeuksellisen rakenteensa ansiosta ainutlaatuisia ominaisuuksia.

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli beltin raaka-aineiden reseptikehitys ja testaus laboratoriomittakaavassa. Reseptien teossa hyödynnettiin uretaanikomponenttien laskentakaavoja, joiden avulla selvitettiin raaka-aineiden optimaaliset seossuhteet. Valituista lähtöaineista valmistettiin näytekiekkoka SpeedMixer-laitteella. Näytteistä testattiin laboratoriossa käytössä olevilla testimenetelmillä kovuus, kulutuksenkesto ja jäännöspuristuma sekä ajettiin IR-spektrit. Osa näytteistä testattiin myös puristusvesihaudekokeessa ja dynaamis-mekaanisessa termoaalyysissa.

Raaka-aineiden osalta testattiin kahta PPDI-pohjaista esipolymeeria, mutta pääpaino tutkimuksessa oli kuitenkin MDI-pohjaisten esipolymeerien low free -laadussa. Kyseessä on difenyyylimetaanidi-isosyanaatti, jonka vapaan isosyanaatin määrää on työhygienisistä syistä laskettu alle yhteen prosenttiin. Esipolymeereista valmistettiin näytteitä erilaisten ketjunjatkajien kanssa, jolloin saatiin tietoa muun muassa raaka-aineiden keskinäisestä yhteensopivuudesta.

Kirjalliseen osaan on koottu tämän työn kannalta olennaisimmat asiat polyuretaanielastomeerien raaka-aineisiin, kemiaan ja valmistukseen liittyen. Laboratoriotestien osalta esitellään näytteiden testauksessa käytetyt menetelmät.

2 POLYURETAANI

2.1 Yleistä

Polyuretaaneihin lukeutuu laaja kirjo erilaisia polymeereja. Ne eroavat toisistaan aineeseoksiltaan, ja näin ollen myös ominaisuuksiltaan. Käytetyistä raaka-aineista riippuen lopullinen polyuretaanituote voi olla joko kerta- tai kestopuovia tai elastomeeria. Polyuretaanelastomeerit voidaan valmistusmenetelmänsä perusteella jakaa vulkanoitaviin kautsumaisiin elastomeereihin, termoplastisiin kumeihin ja valettaviin elastomeereihin. (Seppälä 1999, 123, 216; Tammela 1990, 231.)

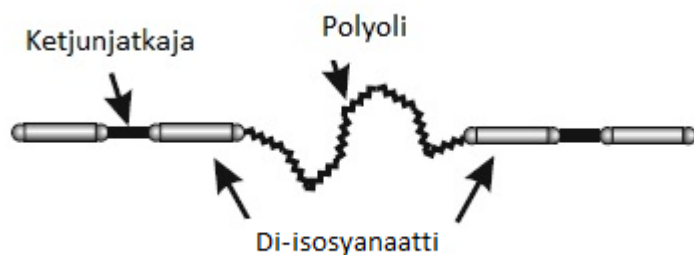
Valu-uretaanelastomeerit ovat sitkeitä kulutusta kestäviä materiaaleja. Niitä voidaan valmistaa laajalla kovuusasteikolla (10 Shore A–85 Shore D), minkä vuoksi ne soveltuvat monipuolisesti erilaisiin kohteisiin. Tyypillisiä ominaisuuksia ovat korkea veto- ja repäisylujuus sekä hyvä iskunkestävyys ja taivutuksenkesto. Lisäksi niiden öljyn-, veden-, otsonin- ja kemikaalinkesto on hyvä. Metalleihin, muoveihin ja kumeihin verrattuna polyuretaanissa yhdistyvät ominaisuudet tekevät siitä korkean suorituskyvyn materiaalin, joka sopii erinomaisesti vaativiinkin olosuhteisiin. (Fuest, 2–3; Parekh 2012, 1.)

Polyuretaanituotteen ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa monella tapaa sen valmistusvaiheessa. Tämä mahdollistaa juuri halutunlaisen tuotteen räätälöimisen. Muun muassa käytettävän polyolin pääketjun tyyppi ja pituus, valittu isosyanaatti ja ketjunjatkaja, lähtöaineiden seossuhteet sekä prosessointiolosuhteet vaikuttavat olennaisesti lopputuotteen ominaisuuksiin. (Clemison 2008, 115.)

2.2 Polyuretaanin rakenne

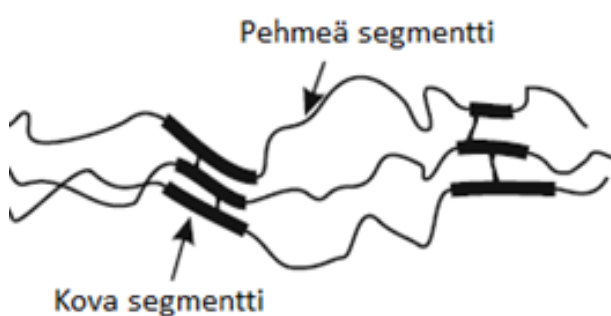
Polyuretaani muodostuu di-isosyanaatista, polyolista ja ketjunjatkajasta (kuvio 1). Käytetyimpiä isosyanaatteja ovat tolueenidi-isosyanaatti (TDI) ja difenyyylimetaanidi-isosyanaatti (MDI). Polyoleista suositaan polyeettireitä ja polyestereitä niiden antamien hyvien fysikaalisten ominaisuuksien vuoksi. Beltien valmistajat käyttävät pääosin eetteriuretaaneja, sillä esteripohjaisilla uretaaneilla hydrolyysinkesto on huono. Tavallisim-

pia ketjunjatkajia ovat diamiinit ja diolit. (Seppälä 1999, 215; Szycher 1999, 3-5; Clemitson 2008, 19.)



KUVIO 1. Polyuretaanin primäärirakenne (Junnila 2013, 23, muokattu)

Polyuretaanielastomeerit ovat lohkopolymeereja. Ne koostuvat kahdentyyppisistä lohkoista eli segmenteistä. Di-isosyanaatti ja ketjunjatkajat muodostavat kovia segmenttejä tuoden materiaaliin jäykkyyttä ja kovuutta. Pehmeät segmentit koostuvat polyolista. Segmenttien muodostuminen on seurausta raaka-aineiden erilaisesta polaarisuudesta ja kemiallisesta luonteesta. Tämän poikkeuksellisen rakenteensa ansiosta polyuretaanielastomeereilla on erinomaiset fysikaaliset ominaisuudet. (SynUthane International Inc. & rapra technology 2007, 67; Szycher 1999, 2-17.) Kuviossa 2 on esitetty polyuretaanin sekundäärinen rakenne.

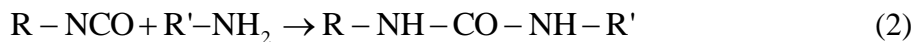


KUVIO 2. Polyuretaanin sekundäärirakenne (Junnila 2013, 24, muokattu)

Isosyanaattiryhmät ovat herkkiä reagoimaan aktiivisia vetyatomeita sisältävien aineiden kanssa, minkä lisäksi ne reagoivat myös keskenään. Polyuretaanit ovat saaneet nimensä uretaaniryhmästä, joka muodostuu isosyanaattiryhmän reagoidessa hydroksyyliiryhmän kanssa yhtälön (1) mukaisesti.

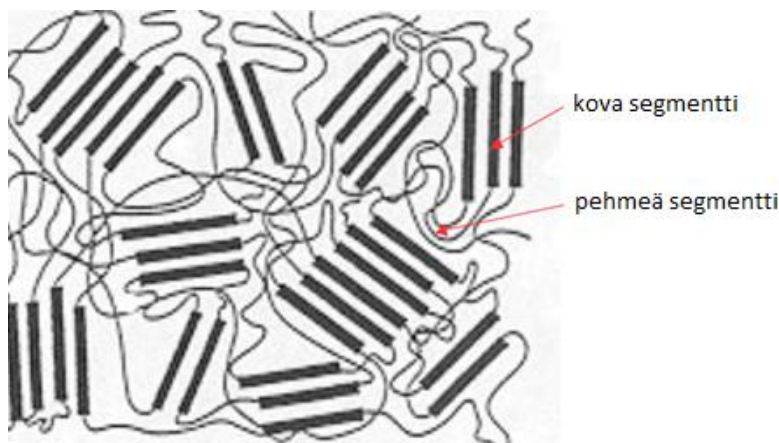


Kun ketjunjatkajana käytetään diamiinia, muodostuu reaktiossa isosyanaattiryhmän kanssa urearyhmä (kaava 2).



Tietyissä olosuhteissa vapaa isosyanaatti voi reagoida edelleen uretaani- tai urearyhmien kanssa, jolloin muodostuu allofanaatti- ja biureettiryhmiä. Nämä ryhmät muodostavat silloittumista molekyylien välille. Valu-uretaanien rakenteessa on tavallisesti suhteellisen vähän ristosilloittumista. (Fuest 2009, 240; Clemitson 2008, 8–10; Tammela 1990, 225–228.)

Kuten edellä mainittiin, syntyvät uretaani- ja urearyhmät isosyanaatin reagoidessa hydroksyyli- ja amiiniryhmien kanssa. Näiden varautuneita vety-, happi- ja typpiatomeja sisältävien ryhmien molekyylit ovat hyvin polaarisia. Vahvan vuorovaikutuksensa ansiosta ne muodostavat dipoleita ja edelleen vetysidoksia. Uretaanielastomeerin jähmettymisen ja lämpökäsittelyn aikana molekyylit järjestäytyvät, jolloin kovat segmentit pääsevät kasautumaan (kuvio 3). Tällöin saavutetaan materiaalin lopulliset ominaisuudet. (Clemitson 2008, 31–34; Fuest 2009, 240.)



KUVIO 3. Faasierottuminen materiaalissa (SynUthane International Inc. & rapra technology 2007, 62, muokattu)

Koska kovissa segmenteissä esiintyy kiteisyyttä, voidaan materiaalin kovuutta ja jäykkyyttä kasvattaa lisäämällä kovien segmenttien osuutta. Tämä toimii kuitenkin vain tiettyyn pisteeseen asti, sillä jo yli 60 massaprosentin osuus voi muuttaa elastomeerin käyttäytymään hauraan muovin tavoin. Kovan segmentin osuuden kasvattaminen lisää usein myös segmenttien erottumista toisistaan sekä nostaa materiaalin lasittumis- ja sulamis-

lämpötiloja. Käyttämällä epäsymmetrisiä isosyanaatteja ja ketjunjatkajia saadaan faasierottumista vastaavasti vähennettyä ja kovan segmentin lasittumislämpötilaa laskettua. (SynUthane International Inc. & rapra technology 2007, 61–71.)

Sopivan polyolin valinta on tärkeää, sillä pehmeän segmentin vaikutus sekä prosessoitavuuteen että lopullisen tuotteen ominaisuuksiin on suuri. Esimerkiksi polyeettereillä saadaan kimmoisuutta ja hyvät matalien lämpötilojen ominaisuudet yhdistettynä erinomaiseen hydrolyysinkeston. Polyestereitä käytettäessä hydrolyysinkesto on huomattavasti heikompi, mutta vastaavasti kulumiskestävyys ja öljynkesto ovat paremmat. Ketjun pituudella ja molekyylipainolla voidaan säädellä kovien segmenttien esiintymistä ja tätä kautta materiaalin jäykkyyttä ja kovuutta. Mitä pidempi polyoliketju on, sitä joustavampi materiaali saadaan. (Clemitson 2008, 115; Fuest 2009, 240–241; SynUthane International Inc. & rapra technology 2007, 67.)

3 POLYURETAANIELASTOMEERIN VALMISTUS

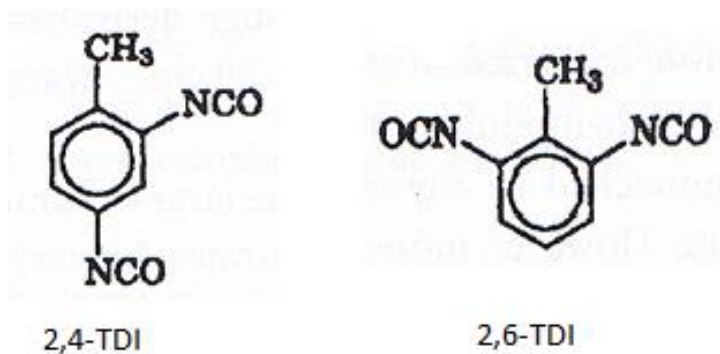
3.1 Raaka-aineet

Polyuretaanielastomeerien pääraaka-aineita ovat di-isosyanaatit, polyolit ja ketjunjatkat. Lisäksi voidaan käyttää katalyytteja ja erilaisia lisäaineita, kuten pigmentti- ja väriaineita, pehmittimiä, antioksidantteja, stabilaattoreita ja palonesto- ja voiteluaineita. Lisäaineilla pyritään tyypillisesti parantamaan tai muuttamaan materiaalin ominaisuuksia sekä prosessoitavuutta. (Plyhm 2008, 25.)

3.1.1 Isosyanaatit

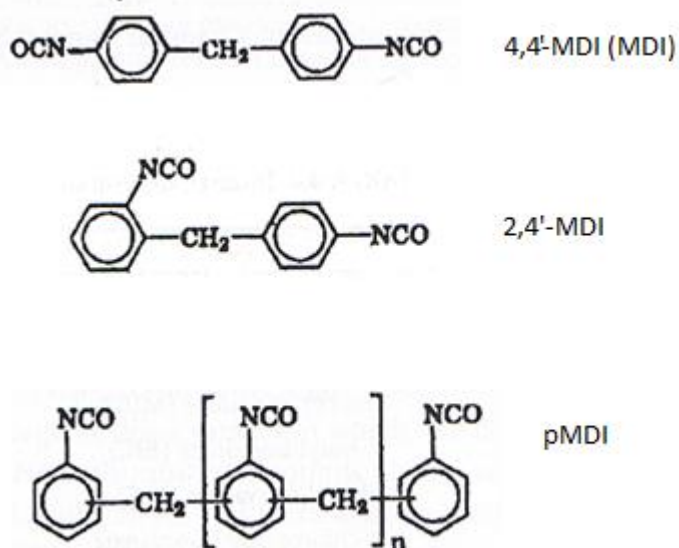
Isosyanaatit ovat hyvin reaktiivisia nestemäisiä tai kiinteitä yhdisteitä. Ne sisältävät vähintään kaksi isosyanaattiryhmää ($-N=C=O$). Polyuretaanielastomeereja valmistettaessa käytetään enimmäkseen di-isosyanaatteja. Niiden reaktiivisuuden määrä riippuu molekyyliarakenteesta ja isosyanaattiryhmien sijainnista. Aromaattisissa di-isosyanaateissa isosyanaattiryhmät ovat kiinnittyneet bentseenirenkaaseen. Alifaattiset di-isosyanaatit eivät sisällä aromaattista rengasta, vaan isosyanaattiryhmät sijaitsevat suoran tai syklisen hiilivetyketjun päissä. Korkean hintansa vuoksi niiden käyttö rajoittuu lähinnä erikoistapauksiin kuten esimerkiksi kohteisiin, joissa aromaattisille isosyanaateille tyypillistä valon aiheuttamaa värjäytymistä halutaan välttää. (Clemitsen 2008, 16–18; Pinoniemi 2009, 12.)

Aromaattiset isosyanaatit ovat alifaattisia herkempiä ja nopeampia reagoimaan. Tämä voi muodostua joissain tapauksissa ongelmaksi. Käytetyimmät aromaattiset isosyanaatit valu-uretaanien valmistuksessa ovat tolueenidi-isosyanaatti (TDI) ja difenyyylimetaanidi-isosyanaatti (MDI). Tolueenidi-isosyanaatin osalta sen isomeerien tolueeni-2,4-di-isosyanaatin ja tolueeni-2,6-di-isosyanaatin sekoitus suhteessa 80:20 on paljon käytetty. Kuviossa 4 on esitetty nämä isomeerit, joista 2,4-TDI on reaktiivisempi ja käytössä myös sellaisenaan. TDI-pohjaiset polyuretaanit saavuttavat parhaat ominaisuutensa, kun ketjunjatkaajana käytetään amiineja. (Clemitsen 2008, 16, 116; Szycher 1999, 4-24.)



KUVIO 4. Tolueenidi-isosyanaatin isomeerit (Oksanen 2007, 16, muokattu)

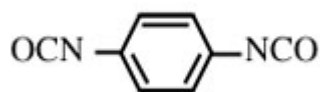
Puhtaalla MDI:llä tarkoitetaan 4,4'-metyleenidifenyylidi-isosyanaattia, joka on huoneenlämmössä kiinteää. Yleisesti käytetään myös 4,4'-MDI:n ja sen isomeerin 2,4'-metyleenidifenyylidi-isosyanaatin erilaisia seoksia, jolloin sulamispistettä saadaan matalammaksi. Lisäksi on olemassa polymeerinen versio (pMDI), jossa MDI-ryhmät ovat linkittyneet ketjuksi. Kuten kuviosta 5 nähdään, MDI:n rakenteessa on kaksi aromaattista rengasta. Se on tolueenidi-isosyanaattia reaktiivisempi. Tyypillisesti reaktiot MDI:n ja amiinipohjaisten ketjunjatkajien välillä ovat olleet liian kiivaita, minkä takia ketjunjatkajana on pitkään suosittu glykoleja. (Clemitson 2008, 18; Szycher 1999, 4-26–4-29.)



KUVIO 5. MDI:n rakenteet (Oksanen 2007, 16, muokattu)

MDI:n ja TDI:n lisäksi myös muutamia muita isosyanaatteja käytetään valusovelluksissa. Esimerkiksi p-fenyleenidi-isosyanaatti (PPDI) on vähäisestä käytöstään huolimatta varteen otettava vaihtoehto korkealaatuista uretaanielastomeeria valmistettaessa. Sen on

todettu antavan poikkeuksellisen hyvät dynaamiset ja termomekaaniset ominaisuudet materiaalille. PPDI:n hinta on kuitenkin huomattavasti korkeampi kuin tavanomaisten isosyanaattien. Kuviossa 6 on kuvattuna PPDI:n symmetrinen rakenne. (Fuest 2009, 247–248; Szycher 1999, 21-2.)

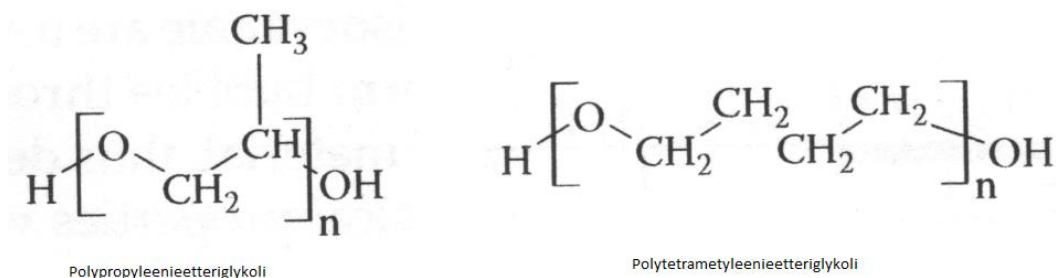


KUVIO 6. Para-fenyleenidi-isosyanaatti, PPDI (Junnila 2013, 15)

3.1.2 Polyolit

Valu-uretaanielastomeerien valmistuksessa käytetyt polyolit ovat enimmäkseen hydroksyyliinryhmään päättyviä polyeettereitä tai polyestereitä. Ne muodostavat pehmeän segmentin polyuretaanin rakenteeseen. Tavallisesti käytetään lineaarisia polyoleja, joiden moolimassat ovat välillä 400–7000 g/mol. Matala moolimassa johtaa kovaan muovimaiseen materiaaliin, kun taas korkean moolimassan polyoleilla saadaan aikaan hyvin joustavaa elastomeeria. (Clemitson 2008, 13; Szycher 1999, 3-9.)

Eetteripohjaiset uretaanit eivät ole yhtä lujia ja kestäviä kuin esteripohjaiset, mutta ne ovat huomattavasti stabiilimpia hydrolyyttisesti. Tämän vuoksi paperikoneolosuhteisiin valmistettavissa tuotteissa suositaan polyeettereitä. Eetteriryhmät (-C-O-C) tuovat hydrolyysinkestoa ja joustavuutta materiaalille. Tärkeimmät polyeetterit ovat polypropyleenieetteriglykoli (PPG) ja polytetrametyleenieetteriglykoli (PTMEG), joiden rakenteet näkyvät kuviossa 7. Näistä PTMEG antaa materiaalille paremmat mekaaniset ominaisuudet ja on vähemmän herkkä valohapettumiselle. PPG on edullisempi vaihtoehto, josta on muokkauksen avulla kehitetty versioita joilla päästään lähemmäs PTMEG:n antamia ominaisuuksia. (Clemitson 2008, 13–14; Uhlig 1999, 118–119.)



KUVIO 7. PPG:n ja PTMEG:n rakenteet (Clemitson 2008,14, muokattu)

Polyestereillä saadaan tehtyä lujia, kovia ja öljynkestäviä materiaaleja. Tavallisesti käytetään lineaarisia alifaattisia polyestereitä. Polyesteripohjaisten uretaanien lämpötilakäyttäytymiseen vaikuttaa olennaisesti esteriryhmien ($-\text{O}-\text{C}=\text{O}$) määrä. Esimerkiksi materiaalin joustavuus alhaisissa lämpötiloissa vähenee, kun esteriryhmien määrä lisääntyy. Mikäli halutaan käyttää esterityypistä uretaania olosuhteissa, joissa vesi on läsnä, voidaan valita polykarbonaattipolyoli. Sillä saavutetaan parempi hydrolyysinkesto perinteiseen esteripohjaiseen uretaaniin verrattuna. (Clemitson 2008, 15; Szycher 1999, 3-10.)

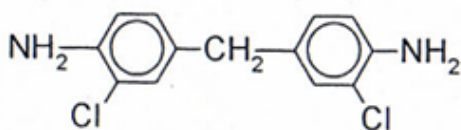
3.1.3 Ketjunjatkajat

Ketjunjatkajat reagoivat isosyanaattien kanssa muodostaen uretaanirakenteeseen kovia segmenttejä. Valu-uretaanielastomeerien ketjunjatkajina käytetään tyypillisesti moolimassaltaan matalia dioleja ja diamiineja. Mikäli halutaan runsaasti silloittumista, voidaan valita monifunktionaalisempi trioli tai triamiini. Tällöin puhutaan ketjunjatkamisen sijaan ristosilloituksesta. Amiinipohjaiset ketjunjatkajat ovat yleisesti nopeampia reagoimaan. Hydroksyyliketjunjatkajat taas tarvitsevat usein katalyytin reagoimisen vauhdittamiseksi. Ketjunjatkajan valintaan vaikuttavat käytettävä esipolymeeri, lopputuotteen toivotut ominaisuudet sekä prosessointiolosuhteet. (Clemitson 2008, 19; Szycher 1999, 6-1.)

Ylivoimaisesti käytetyin ketjunjatkajadioli on 1,4-butaanidioli (BDO). Mitä lyhyempi lineaarinen dioliketju on, sitä parempi jäännöspuristuma ja korkeampi sulamislämpötila uretaanielastomeerilla on. Ongelmaksi diolien käytössä saattaa muodostua niiden hygroskooppisuus, sillä ne sitovat hyvin herkästi ilmasta kosteutta. Tämä tulee ottaa huo-

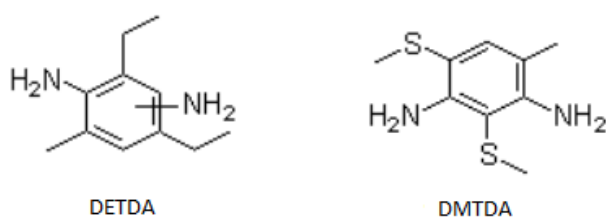
mioon niiden säilytyksessä ja varastoinnissa käyttämällä esimerkiksi molekyyliseuloja. (Clemitson 2008, 22.)

Aromaattiset diamiinit ovat kiivaita reagoimaan. Reaktion nopeutta voidaan yrittää säätää lisäämällä substituentteja aromaattiseen renkaaseen. Eräs tällainen toimiva ketjunjatkaja on metyleenidianiliini, jonka amiiniryhmien viereen on liitetty klooriatomit (kuvio 8) hidastamaan reaktiota. Kyseessä on 4,4'-metyleni-bis(2-kloorianiliini) eli MOCA, joka on ollut jo vuosikymmeniä tärkein ja käytetyin ketjunjatkaja erityisesti TDI-pohjaisilla polyuretaaneilla. MOCA on kuitenkin määritelty useiden eri instanssien taolta ihmiselle todennäköisesti syöpää aiheuttavaksi kemikaaliksi, minkä vuoksi on tullut tarve kehittää sille korvaajaa. (Clemitson 2008, 20; Työterveyslaitos.)



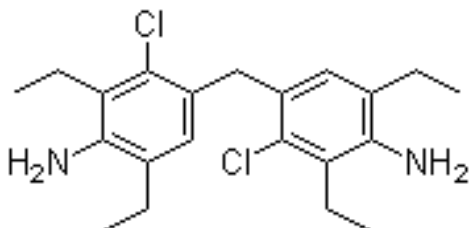
KUVIO 8. MOCA eli 4,4'-metyleni-bis(2-kloorianiliini) (Oksanen 2007, 27)

Dimetyylitolueenidiamiini (DMTDA) on hyvin paljon MOCA:n kaltainen primääri-nen diamiini. Sen rakenteessa amiiniryhmät ovat MOCA:n tapaan steerisesti estetty, mikä tarkoittaa kemiallisen reaktion nopeuden alenemista atomiryhmän koon vuoksi. DMTDA:ssa tämä on toteutettu kloorin sijaan metyyli-rikkiryhmillä (kuvio 9). DMTDA on huoneenlämmössä nestemäinen, minkä vuoksi prosessilämpötilat voidaan pitää alhaisempina MOCA:an verrattuna. DMTDA:lla saavutettavat fysikaaliset ominaisuudet yltyvät suunnilleen MOCA:n tasolle TDI-pohjaisilla uretaaneilla jäännöspuristumaa lukuun ottamatta. DMTDA:n sisältämä rikki aiheuttaa usein lopputuotteeseen epämiel-lyttävän hajun. (Demarest 2014, 8.) Dietyylitolueenidiamiini (DETDA) ei sisällä rikkiä ja on niin ikään käytössä uretaanielastomeerien valmistuksessa. Sillä on suurempi reak-tionopeus DMTDA:han verrattuna. (Clemitson 2008, 29.)



KUVIO 9. DETDA ja DMTDA (ChemBlink)

MCDEA eli 4,4'-metyleenibis(3-kloori-2,6-dietyylaniliini) on suhteellisen uusi tulokas markkinoilla. Sen avulla saadaan erittäin laadukasta kulutusta kestäväää ja elastista materiaalia, joka säilyttää ominaisuutensa matalissa ja korkeissa lämpötiloissa paremmin kuin MOCA. MCDEA on MOCA:n tapaan kiinteää huoneenlämmössä, mutta sen sulamispiste on hiukan alhaisempi ja terveysriskit pienemmät. Suurin ero näillä kahdella on kuitenkin hinnassa, sillä MCDEA on jopa yli viisi kertaa kalliimpaa. (Demarest 2014, 9–10.) MCDEA:n rakenne on esitetty kuviossa 10.

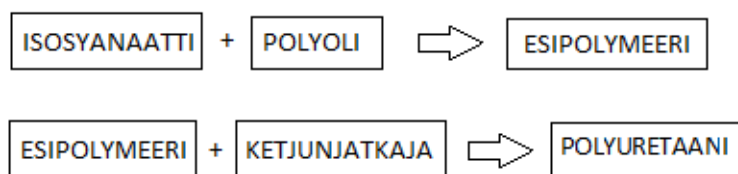


KUVIO 10. MCDEA eli 4,4'-metyleenibis(3-kloori-2,6-dietyylaniliini) (ChemBlink)

Näiden lisäksi on olemassa useita muitakin uretaanielastomeerien valmistukseen soveltuvia aromaattisia diamiineja. Usein ketjunjatkajana käytetään eri amiinien seoksia, jotta saavutetaan haluttu lopputulos. Ketjunjatkajaseokseen voidaan lisätä myös lineaarista polyolia säätämään lopputuotteen kovuutta. Tärkeintä laadukkaan materiaalin saavuttamisen kannalta on, ettei polyoli sisällä yhtään kosteutta. (Clemitson 2008, 21–23.)

3.2 Esipolymeerimenetelmä

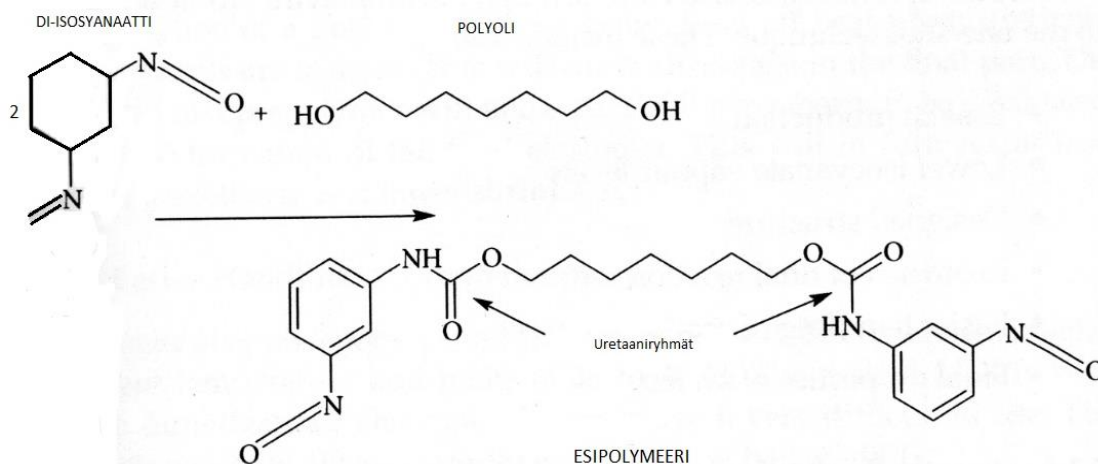
Polyuretaanielastomeerit valmistetaan useimmiten esipolymeerimenetelmällä. Esipolymeeri koostuu isosyanaatista ja polyolista, jotka ovat reagoineet keskenään. Tämä esipolymeeri sekoitetaan ketjunjatkajan ja mahdollisten lisäaineiden kanssa, jolloin muodostuu polyuretaania. Korkeassa lämpötilassa suoritettavan jälkikypsytyksen aikana polyuretaanielastomeeri saavuttaa lopulliset mekaaniset ja kemialliset ominaisuutensa. Esipolymeerimenetelmällä on useita etuja verrattuna muihin valmistusmenetelmiin. Sen avulla voidaan hallita valmistusprosessia muun muassa toksisuuden ja reaktiivisuuden osalta sekä vaikuttaa ominaisuuksiin ja lopputuotteen laatuun. (Szycher 1999, 3-13.) Kuviossa 11 on esitetty esipolymeerimenetelmän periaate.



KUVIO 11. Esipolymeerimenetelmän periaate

Esipolymeeri valmistetaan lisäämällä polyolia isosyanaatin sekaan. Tämä tehdään hitaasti reaktiota tarkkailemalla, sillä hydroksyyliyhdyntä ja isosyanaattiryhmän reaktio on eksotermien. Tyypillinen prosessilämpötila on 60–90 °C. Lämpötila pyritään pitämään sellaisella tasolla, että sivureaktioita ei pääse syntymään. Mikäli käytetään useampaa eri polyolia, voidaan niiden lisäämisjärjestyksellä vaikuttaa tuotteen rakenteeseen. (Clemitsen 2008, 46; Szycher 1999, 3-11.)

Isosyanaattia on esipolymeerissa ylimäärä polyoliin verrattuna. Tavallinen moolisuhde on noin kaksi moolia di-isosyanaattia yhtä polyolimoolia kohden. Di-isosyanaatin reaktiivisempi NCO-ryhmä reagoi polyolin päässä olevan OH-ryhmän kanssa muodostaen uretaanisidoksen. Näin syntyy esipolymeeri, jossa polyolin molemmissa päissä on di-isosyanaatti uretaanisidoksella kiinni (kuvio 12). Tyypillistä di-isosyanaateille on, että ensimmäisen NCO-ryhmän reagoitua vähenee jäljelle jäävän ryhmän reaktiivisuus huomattavasti. Esipolymeerin sisältämä isosyanaattimäärä (NCO %) on selvitettävä esimerkiksi titraamalla ennen ketjunjatkajan lisäämistä. (Clemitsen 2008, 41; Szycher 1999, 3-12.)



KUVIO 12. Esipolymeerin muodostuminen (Clemitsen 2008, 42, muokattu)

Osa isosyanaatista jää reagoimatta. Tätä reagoimatonta osuutta kutsutaan vapaaksi isosyanaatiksi. Perinteisissä esipolymeereissa sen määrä on 1–15 prosenttia painosta. Vapaa höyrystyvä isosyanaatti on myrkyllistä ja aiheuttaa haittaa ihmisen terveydelle. Isosyanaatille altistuminen voi aiheuttaa esimerkiksi astmaa ja iho-oireita. Valmistusolosuhteissa on otettava huomioon muun muassa riittävä ilmanvaihto ja henkilökohtaisten suojainten käyttö. Kuljetuksen, säilytyksen ja varastoinnin osalta on noudatettava oikeita lämpötiloja ja pidettävä tuote kosteudelta suojattuna, jotta vältetään ei-toivotulta reagoimiselta. (Clemitson 2008, 43; Szycher 1999, 3-12, 15-1.)

4 LOW FREE MDI

Turvallisuuden parantamiseksi ja haitallisten terveysvaikutusten minimoimiseksi optimaalinen esipolymeeri sisältää mahdollisimman vähän vapaata isosyanaattia. Sen ketjunjatkajana voidaan käyttää joko dioleja tai sellaisia aromaattisia diamiineja, joiden ei epäillä olevan karsinogeenisia. Lisäksi sitä on helppo prosessoida ja sen avulla voidaan valmistaa korkealaatuista polyuretaanielastomeeria, jolla on halutut fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet. (Pat. US 2003/0065124 A1 2003, 2.)

Perinteisistä esipolymeereista voidaan poistaa vapaata isosyanaattia esimerkiksi erilaisilla tislaustekniikoilla, haihduttamalla tai uuttamalla. Tällöin saadaan esipolymeerin terveys- ja turvallisuusriskejä pienennettyä huomattavasti. Low free PPDI- ja TDI-esipolymeereja on käytetty jo hyvän aikaa uretaanielastomeerien valmistuksessa, mutta MDI-pohjaisista esipolymeereista vapaan isosyanaatin poisto on ollut ongelmallisempaa. Vaikeudet ovat johtuneet pääasiassa siitä, että MDI:n kiehumispiste on korkeampi ja herkkyys lämmölle suurempi kuin PPDI:n ja TDI:n. (Pat. US 2003/0065124 A1 2003, 1; Pat. US 6,884,904 B2 2005, 1.)

Nykyään on saatavilla MDI-pohjaisia esipolymeereja, joiden vapaan isosyanaatin määrä on alle 1 % esipolymeerin kokonaismassasta. MDI-pohjainen esipolymeeri on turvallisempi vaihtoehto alhaisen höyrynpaineensa ansiosta. Lisäksi low free MDI -laaduissa voidaan käyttää ketjunjatkajana diolien ohella myös diamiineja. Aiheesta tehtyjen tutkimusten ja kokeiden perusteella voidaan sanoa, että LF MDI -esipolymeereilla saavutetaan ominaisuuksiltaan varsin kilpailukykyistä polyuretaanielastomeeria. (Pat. US 2003/0065124 A1 2003, 2, 5.)

Yhdysvaltalainen Chemtura on kehittänyt erityisen rotaatiovalu-uretaanielastomeerin valmistamiseen soveltuvan Adiprene® Ribbon Flow® Low Monomer -menetelmän. Menetelmä koostuu low monomer MDI -esipolymeeristä sekä ekvivalenttipainoiltaan eroavista amiinipohjaisista ketjunjatkajista. Sekoitussuhteita muuttamalla menetelmän avulla voidaan valmistaa elastomeeria, joka on kovuudeltaan 70A–95A ja jolla on erinomainen hydrolyysin- ja kulutuksenkesto. Muita saavutettavia etuja ovat työhygieeniset seikat mukaan luettuna MOCA-vapaa teknologia ja mahdollisuus käyttää elohopeavapaita katalyytteja. (Adiprene® Ribbon Flow® Low Monomer 2014, 1–3.)

Chemturan Adiprene® Duracast® LM MDI -esipolymeereja on saatavilla eetteri-, esteeri- ja polykaprolaktonipohjaisina. Eetteripohjaisissa esipolymeereissa saatavilla on isosyanaattipitoisuudeltaan ja viskositeetiltaan erilaisia vaihtoehtoja, jotka on esitetty taulukossa 1. Viskositeetti on ilmoitettu 70 °C:ssa yksikössä senttipoise, joka vastaa SI-yksikköä mPa·s. Kovuuden osalta taulukossa on valmistajan ilmoittama lopputuotteen suurin mahdollinen saavutettava kovuus kyseisellä esipolymeerillä. (King 2013, 10.)

TAULUKKO 1. Chemturan eetteripohjaisia low free MDI -esipolymeereja

Esipolymeeri, Free MDI <1,0 %	NCO%	Viskositeetti 70 °C/cP	Saavutettava kovuus
Adiprene Duracast LM E370N	3,50-3,90	1 925	90 Shore A
Adiprene Duracast LM E450N	4,30-4,70	1 480	93 Shore A
Adiprene Duracast LM E500N	4,80-5,20	1 100	95 Shore A
Adiprene Duracast LM E615N	5,95-6,35	1 100	50 Shore D
Adiprene Duracast LM E730N	7,15-7,55	1 688	65 Shore D

Taulukon 1 esipolymeerit ovat huoneenlämmössä kiinteitä. Ne vaativat sulatuksen ennen käyttöönottoa. Isojen määrien sulattamiseen voi kulua jopa vuorokausia, varsinkin jos tuotetta on säilytetty viileässä. Ennen käyttöä sulanut tuote lämmitetään 80–85 °C:ssa ja varmistetaan, ettei astiaan pääse kosteutta pilaamaan materiaalia. Esipolymeerien isosyanaattipitoisuus laskee lämpöaltistumisen myötä. Karkeasti voidaan sanoa, että esipolymeeri säilyttää alkuperäisen NCO-pitoisuutensa 70 °C:ssa kahden päivän ja 85 °C:ssa 36 tunnin ajan. Tämä tulee ottaa huomioon käytössä ja säilytyksessä, sillä isosyanaattipitoisuuden aleneminen muun muassa laskee lopputuotteen kovuutta. (Adiprene® Duracast® LM E615N 2014, 2.)

Chemturan mukaan käytettäessä Duracure™ C3 tai C3-LF ketjunjatkajia saadaan korkean suorituskyvyn elastomeeria, jolla on erinomaiset fysikaaliset ominaisuudet. Duracure™-ketjunjatkajat ovat niin sanottuja hidastettuja diamiineja, jotka ovat huoneenlämmössä käytännössä reagoimattomia. Lämpökäsittely korkeassa lämpötilassa (115–160 °C) aktivoi yhdisteen, jolloin esipolymeeri muuttuu välittömästi lujaksi elastomeeriksi. Valmistajan mukaan edellä mainitulla ketjunjatkajalla kovetettu eetteripohjainen LM MDI -esipolymeeri (NCO % 4,80–5,20) voi saavuttaa 120 °C:een ja 24 tunnin lämpökäsittelyn aikana 94–95 Shore A:n kovuuden, 28 %:n jäännöspuristuman ja kulutus-testissä tuloksen 32 mm³. Hyvin samankaltaisia tuloksia saavutetaan käytettäessä polykaprolaktonipohjaista esipolymeeria. (Adiprene® Duracast® C930 2011, 4; Adiprene® Duracast® E950 2011, 1, 4.)

Dioleja käytettäessä yksi potentiaalinen ketjunjatkaja perinteisen 1,4-butaanidiolin ohella on HQEE (hydrokinoni-bis(2-hydroksyylietyyli)etteri). HQEE on aromaattinen dioli, jonka huonona puolena voidaan pitää huomattavan korkeaa sulamislämpötilaa. Sen avulla saadaan kuitenkin lyhyitä alifaattisia dioleja paremmat kovuudet ja moduuli- ja repäisyominaisuudet. HQEE-pohjaiset ketjunjatkajat yhdistettynä uuden sukupolven LM MDI -esipolymeereihin tarjoavat prosessoitavuuden ja työstöajan osalta MOCA-systeemiin verrattavissa olevat ominaisuudet. (King 2013, 6, 8.)

Chemtura on tehnyt tutkimuksen, jossa verrattiin eetteripohjaista perinteistä rotaatiovaaluun soveltuvaa MDI-esipolymeeria sekä vastaavaa LM MDI -esipolymeeria keskenään. Koejärjestelyssä käytetyt ketjunjatkajat olivat amiinipohjaisia ja sisälsivät seuraavia komponentteja: DETDA, DMTDA, PTMEG ja lisäksi tiksotrooppisia aineita. Sekoitussuhteita muuttamalla valmistettiin näytteet molemmilla esipolymeereillä kovuuksilla 70, 75, 80, 85, 90 ja 95 Shore A. Näytteistä testattiin veto-ominaisuudet ja kulutuksenkesto. Low free -laadulla oli saatujen tulosten perusteella kauttaaltaan paremmat veto-ominaisuudet. Kulutuksenkeston osalta low free -laadulla saatiin matalilla kovuuksilla perinteiseen verrattuna erinomaiset tulokset, mutta korkeimmilla kovuuksilla kulutuksenkesto oli jopa hiukan perinteistä huonompi. (Pat. WO 2014/120498 A1 2014, 9–11.)

Air Products and Chemicals Inc. on niin ikään suorittanut vertailua perinteisen MDI:n ja LF MDI:n välillä. Tutkimuksen pääpaino oli liimatuotteissa, mutta myös valuelastomeerin osalta suoritettiin kokeita. Esipolymeerit valmistettiin lisäämällä MDI:n sekaan PPG 2025:tä ja tripropyleeniglykolia. Perinteiseen MDI-esipolymeeriin jätettiin vapaa isosyanaatti, jonka määrä oli >5 %. Low free -laadusta se poistettiin, jolloin lopulliseksi vapaan isosyanaatin määräksi jäi 0,40 %. Molempien esipolymeerien NCO-pitoisuus oli noin 6,6 %. Polyuretaanielastomeerit valmistettiin tavanomaiseen tapaan käyttämällä ketjunjatkajana 1,4-butaanidiolia stoikiometrian ollessa 90 %. Näytteitä lämpökäsiteltiin 100 °C:ssa 16 tunnin ajan. Kovuusmittauksessa perinteisen esipolymeerin tulokseksi saatiin 87 Shore A ja low free -laadulla 90 Shore A. Myös elastinen moduuli, vetolujuus ja venymä olivat LF MDI:llä paremmat. (Pat. US 6,884,904 B2 2005, 5–7.)

5 NÄYTTEIDEN VALMISTUS

Näytteiden valmistaminen aloitettiin laatimalla Excel-pohjaisen laskurin avulla resepti. Laskuriin syötettiin käytettävän esipolymeerin isosyanaattipitoisuus, ketjunjatkajan komponenttien prosenttiosuudet ja hydroksyyli-/amiiniluvut sekä tavoiteindeksi. Näiden tietojen pohjalta laskuri antoi optimaalisen sekoitussuhteen esipolymeerin ja ketjunjatkajan seokselle. Mikäli kemikaalitoimittaja ei ole ilmoittanut yhdisteelle OH-/amiinilukua, voidaan se laskea ekvivalenttipainon avulla käyttämällä kaavaa 3. Ekvivalenttipaino saadaan jakamalla yhdisteen moolimassa sen funktionaalisuudella. (Uhlig 1999, 104.)

$$\text{OH - / amiiniluku} = \frac{56 \cdot 1000}{\text{ekvivalenttipaino}} \quad (3)$$

Esipolymeeri ja ketjunjatkaja lämmitettiin kunkin raaka-aineen vaatimaan käyttölämpötilaan. Muutama komponenteista oli viskositeettinsa puolesta käytettävissä huoneenlämpöisenä, mutta suurin osa vaati useiden tuntien esilämmityksen uunissa tai lämpökaapissa. Kun kemikaalit olivat lämmenneet ja muuttuneet helposti sekoittuviksi, ne ilmattiin huolellisesti. Tämän jälkeen punnittiin esipolymeeria irrotusaineella sumutettuun sekoitusastiaan ja astia siirrettiin lämpökaappiin. Esipolymeerin massan ja sekoitussuhteen avulla laskettiin tarvittava ketjunjatkajan määrä. Ketjunjatkaja punnittiin annosteluruiskuun, lämmitettiin tarvittaessa uudelleen ja lisättiin esipolymeerin sekaan sekoitusastian kannessa olevasta reiästä.

Komponenttien ilmaamiseen ja sekoittamiseen käytettiin SpeedMixerTM DAC 150 FV -sekoituslaitetta. Kuvassa 1 on esitetty vastaava laite. SpeedMixer on kaksoisepäsymetrinen sentrifugi, joka soveltuu hyvin nopeasti keskenään reagoivien raaka-aineiden sekoitukseen. Sen kierrosnopeutta ja sekoitusaikaa voidaan säätää välillä 510–3500 rpm ja 2–26 s. (Hauschild Engineering 2003; Oksanen 2007, 67.) Näytteiden valmistuksessa käytettiin kierrosnopeutta 2500 rpm ja maksimisekoitusaikaa. Mikäli seos vaati katalyytin, lisättiin se yhden tai kahden sekoitusjakson jälkeen ja tehtiin vielä loppusekoitus. Ilmaus suoritettiin samoilla parametreilla, mutta sekoitusjaksoja tehtiin aina vähintään kaksi.



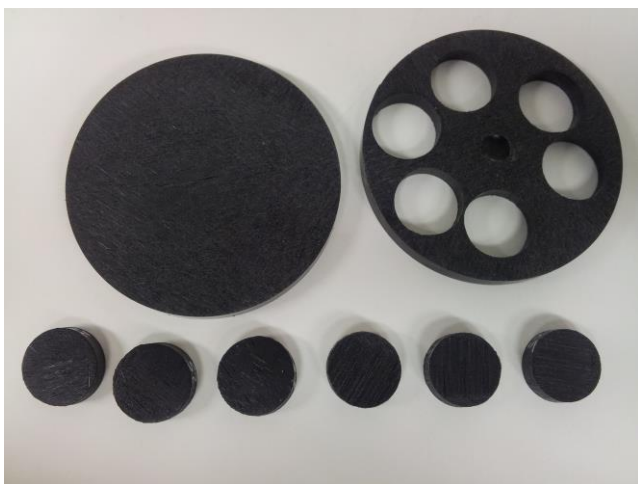
KUVA 1. SpeedMixer™ DAC 150 FV (Universitätsklinikum Regensburg)

Suurin osa raaka-aineiden sekoituksista reagoi keskenään nopeasti ja kovettui sekoitusastiaan. Astiasta näyte poistettiin paineilman avulla. Mikäli seos ei kovettunut astiaan, valettiin se käsin muotteihin. Jähmettyneet näytekappaleet lämpökäsiteltiin. Lämpökäsittelyn tarkoituksena on lisätä molekyylien liikehdintää materiaalissa, mikä edistää kovien segmenttien tiivistymistä ja parantaa faasierottumista (Plyhm 2009, 46). Kuvassa 2 näkyvät mustat näytteet ovat sekoitusastiaan kovettuneita ja vaaleat näytelevyt käsin valettuja.



KUVA 2. Polyuretaaninäytteitä

Lämpökäsittelyn jälkeen astioihin kovettuneet näytteet lähetettiin leikattavaksi 6 mm paksuiksi kiekkoiksi. Itsevaletuista näytteistä voitiin suoraan stanssata halutut näytekapaleet. Kuvassa 3 näkyy isompi näytekiekko, josta mitattiin kovuus ja jota käytettiin puristusvesihaudekokeessa. Pienemmät näytenapit ovat halkaisijaltaan 16 mm, ja niistä tehtiin kulutuksenkesto- ja jäännöspuristumakokeet. Näytekapaleet säilytettiin vakioilmastointihuoneessa, jossa lämpötila on 23 ± 2 °C.



KUVA 3. Näytekiekko ja stanssatut näytenapit

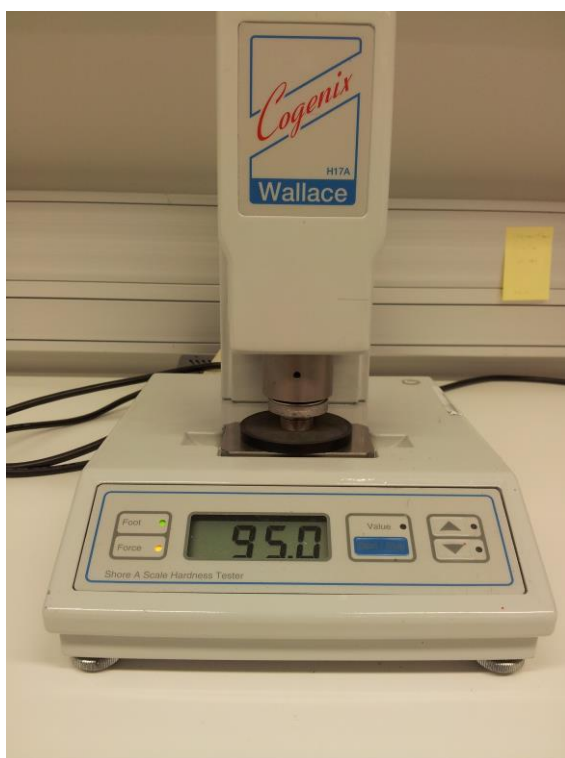
Turvallisuuden kannalta kriittisimmät työvaiheet sisältyivät näytteiden valmistamiseen. Työskentely pyrittiin mahdollisuuksien mukaan suorittamaan vetokaapissa. Henkilökohtaisina suojaimina käytettiin suojavaatetusta, suojalaseja ja butyylikumikäsineitä. Kemikaaliastioiden turhaa availua ja höyryille altistumista vältettiin työskentelemällä järjestelmällisesti ja johdonmukaisesti. Ennen esipolymeerien ja ketjunjatkajien käyttöä tutustuttiin huolellisesti niiden käyttöturvallisuustiedotteisiin ja muuhun saatavilla olevaan materiaaliin.

6 TESTAUSMENETELMÄT

Näytteistä testattiin laboratoriossa kovuus, kulutuksenkesto ja jäännöspuristuma. Lisäksi jokaisesta esipolymeeri-ketjunjatkaja-yhdistelmästä ajettiin IR-spektri. Osalle näytteistä tehtiin myös puristusvesihaudetesti ja dynaamis-mekaaninen termoaalyysi. Kenkäpuristinhihnojen testauksessa on käytössä muitakin tutkimusmenetelmiä, joita ei tämän opinnäytetyön yhteydessä käytetty. Tällaisia ovat esimerkiksi hydrolyysinkeston testaus, murtolujuus ja -venymä sekä De Mattia -taivutusväsytysoe.

6.1 Kovuus

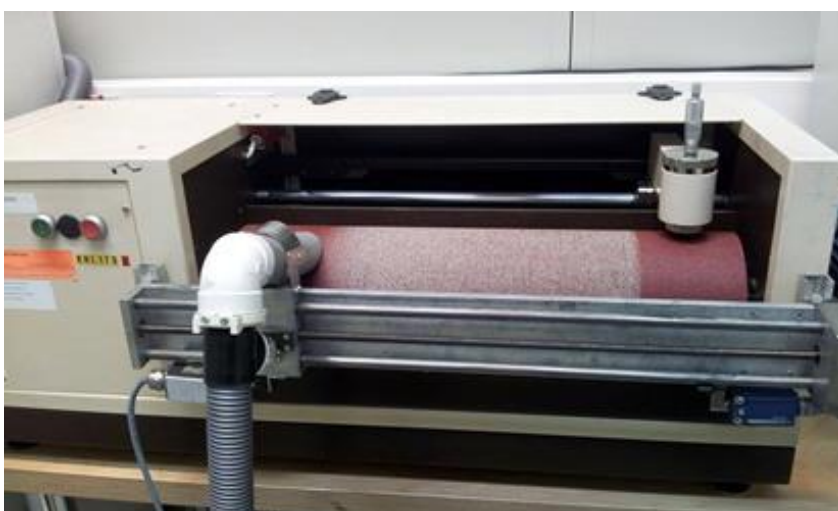
Näytekiekoista mitattiin kovuus Wallace H17A Shore A Hardness Tester -kovuusmittarilla (kuva 4). Testaus suoritettiin niin sanottuun tehdasstandardiin pohjautuen. Jokainen näyte mitattiin vähintään neljään kertaan. Lopulliseksi tulokseksi otettiin suoritettujen mittausten keskiarvo. Kovuusmittari antaa tuloksen tarkkuudella 0,5 Shore A. (Syrén-Roiha 2012a.)



KUVA 4. Kovuusmittari

6.2 Kulutuksenkesto

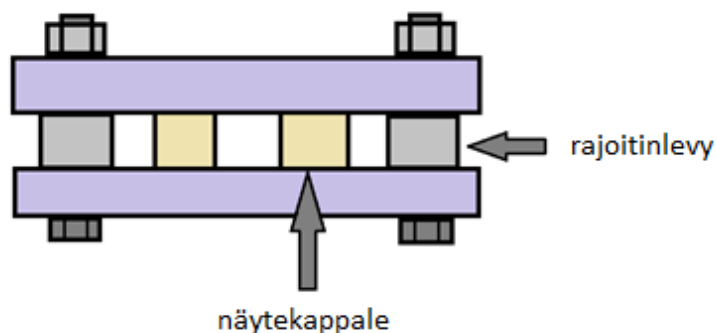
Kulutuksenkeston määrittämistä varten näytenappeja pidettiin vakioilmastointihuoneessa ($23\text{ °C} \pm 2$) vähintään yön yli. Jokaisesta näytteestä tehtiin kolme rinnakkaismäärittystä, joista laskettiin keskiarvo. Testissä käytettiin COESFELD APH-40 -kulutuslaitetta, joka on esitetty kuvassa 5. Laitteen hiomapaperin hionta-aineena on raekooltaan 60 olevaa korundia. Kääntövarsi ja näytepidike puristavat testattavaa kappaletta 5 newtonin voimalla hiomapaperia vasten. Kulutuskeston tulokset saatiin punnitsemalla koekappale Mettler AE163 -analyysivaa'alla ennen ja jälkeen hankauksen 0,1 mg:n tarkkuudella, ja laskemalla painossa tapahtunut muutos milligrammoina. Menetelmä pohjautuu standardiin DIN 53 516. (Syrén-Roiha 2012b.)



KUVA 5. Kulutuslaite

6.3 Jäännöspuristuma

Jäännöspuristuman määrittystä varten näytenappeja pidettiin vähintään yön yli vakioilmastoidussa huoneessa. Jokaisesta näytteestä tehtiin kolme rinnakkaismäärittystä, joista laskettiin keskiarvo. Testilaitteisto koostui kahdesta teräslevystä, joiden välissä olevilla kappaleilla säädettiin levyjen etäisyyttä toisistaan. Näytekappaleet mitattiin Mitutoyo 293-561-30 -mikrometrillä keskikohdastaan 0,001 mm:n tarkkuudella, jonka jälkeen kappaleen paksuuden mukaan valittavat rajoitinlevyt asetettiin testilaitteistoon. Levyt puristettiin yhteen 50 Nm:n voimalla, mikä vastaa noin 25 %:n puristusta koekappaleille. Testilaitteisto näytteineen siirrettiin tämän jälkeen lämpöuuniin 70 °C:een vuorokauden ajaksi. (Syrén-Roiha 2012c.) Kuvassa 6 on testilaitteiston periaatekuva.



KUVA 6. Jäännöspuristumalaitteen periaate (Junnila 2013, 42, muokattu)

Puristusjakson jälkeen näytteet poistettiin testilaitteesta ja niiden annettiin jäähtyä vakioilmastoidussa huoneessa 30 ± 2 minuuttia. Näytenappeja tuli käsitellä varovasti, ettei niiden muoto päässyt muuttumaan. Jäähtyneet koekappaleet mitattiin samalla menetelmällä kuin ennen puristusta. Jäännöspuristumatestissä tarkoituksena on mitata pysyväksi jääneen puristuman ja kokeessa käytetyn puristuman suhdetta. Tulos lasketaan yhtälöllä (4),

$$C = \frac{(d_0 - d_1)}{(d_0 - d_s)} \cdot 100 \quad (4)$$

jossa d_0 on koekappaleen alkuperäinen paksuus, d_1 lopullinen paksuus ja d_s käytetyn rajoitinlevyn paksuus. Kaikki mitat ovat millimetreinä. Tuloksena saadaan koekappaleen jäännöspuristuman arvo prosentteina. Menetelmä pohjautuu standardiin SFS 3564, joka vastaa asiasisällöltään standardia ISO 815-1972. (Syrén-Roiha 2012c.)

6.4 Puristusvesihaudekoe

Puristusvesihaudekokeen tarkoituksena oli selvittää veden absorptiota polyuretaanielastomeeriin. Kokeessa käytetyt parametrit olivat 2 s puristus ja 10 s vapautus. Koesarjan pituus oli 333 puristusta ja sarjoja tehtiin viisi jokaiselle testattavalle näytteelle. Näytekiekko punnittiin ennen testin aloittamista sekä jokaisen puristussarjan jälkeen Mettler Toledo PG403-S -analyysivaa'alla. Näytteen pinnassa oleva vesi puhallettiin pois paineilamalla ennen punnitusta. Veden lämpötila pidettiin kokeiden ajan noin $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa ja puristuksen paine vakiona. (Junnila 2013, 53, 63.)

6.5 Muut menetelmät

Näytteistä ajettiin ATR-lisälaitteella varustetulla FTIR-spektrometrillä spektrit, jotka tallennettiin spektrikirjastoon. Näitä voidaan myöhemmin hyödyntää esimerkiksi materiaalitutkimuksen tukena. Spektreistä pyrittiin löytämään suurimmat eroavaisuudet eri komponenttien osalta. Valu-uretaanien spektreistä on mahdollista selvittää minkä tyyppistä di-isosyanaattia, polyolia ja ketjunjatkajaa on käytetty (Hagfors 2000,1).

Dynaamis-mekaanista termoaalyysia varten valituista näytteistä toimitettiin koekappaleet testauslaboratorioon. DMTA-mittauksen periaatteena on altistaa näytekappale pienelle sinimuotoiselle jännitykselle ja rekisteröidä tapahtuva muodonmuutos. Mittaustulosten perusteella saadaan tietoa elastomeerin varastomodulista ja häviökertoimesta. Varastomoduli (E') eli elastisuusmoduli on verrannollinen materiaalin jäykkyyteen. Häviökerroin ($\tan \delta$) on vaihe-ero jännityksen ja muodonmuutoksen välillä. Yksi kenkäpuristinhihnalta vaadittava ominaisuus on alhainen häviökerroin käyttölämpötila-alueella. Tämä tarkoittaa yksinkertaistettuna sitä, että materiaali ei saa varastoida itseensä liikaa lämpöä kuormituksen aikana. (Plyhm 2008, 45, 55; Seppälä 1999, 71.)

7 VALMISTETUT NÄYTTEET JA KOOTUT TULOKSET

Tämän luvun sisältö on poistettu julkisesta versiosta.

8 TULOSTEN KÄSITTELY

Tämän luvun sisältö on poistettu julkisesta versiosta.

9 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Osa tämän luvun sisällöstä on poistettu julkisesta versiosta.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli kenkäpuristinhinnan raaka-aineiden reseptikehitys ja testaus laboratoriomittakaavassa. Tavoitteena oli selvittää markkinoilla saatavilla olevien low free MDI -esipolymeerien soveltuvuutta belt-materiaaliksi. Lisäksi tehtiin vertailua kahden PPDI-esipolymeerin välillä.

Low free MDI -esipolymeereja valmistaa tiettävästi ainoastaan yksi yritys maailmassa. Kyseessä on suhteellisen tuore innovaatio ja arvellaankin, ettei yksikään belt-valmistaja käytä tätä raaka-ainetta tuotteissaan. Kirjallisuutta ja tutkimustietoa aiheesta on saatavilla varsin rajatusti. Tämän opinnäytetyön sisältämä teoretinen tieto koskien LF MDI -tuotteita onkin pääasiassa peräisin valmistajan materiaalista sekä aihetta käsittelevistä patenteista. Patenteissa esiteltävissä kokeissa verrataan järjestäen LF-laadulla saavutettuja tuloksia perinteisen MDI-esipolymeerin antamiin tuloksiin. Opinnäytetyön kannalta olisikin ollut mielenkiintoista valmistaa myös perinteisellä MDI-esipolymeerillä näytteet, jolloin olisi voitu kokeellisesti osoittaa todeksi eroavaisuudet saavutettavissa ominaisuuksissa eri esipolymeerilaatujen välillä.

Koska puristusvesihaudekokeessa käytetty testilaitteisto on varsin uusi, ei vertailukelpoisia testituloksia ole juuri saatavilla. Paremman vertailtavuuden vuoksi olisikin ollut mielekästä suorittaa veden absorption tutkimusta myös perinteisemmällä vesihaudekokeella. Vesihaudekokeessa näytekappaleet pidetään lämpöhauteessa veteen upotettuna, ja punnituksia suoritetaan esimerkiksi yhden, kolmen ja seitsemän vuorokauden kohdalla. Tällöin saadaan selville veden vapaa absorptio materiaaliin. Perinteisen vesihaudekokeen ja puristusvesihaudekokeen tuloksia vertailemalla saisi niin ikään tietoa puristuksen vaikutuksesta absorpti nopeuteen ja -määrään.

Opinnäytetyön tulosten luotettavuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa reseptien laatimiseen, näytteiden valmistukseen sekä testaukseen liittyvät seikat. Esimerkiksi väärä esipolymeerin isosyanaattipitoisuus tai ketjunjatkajan OH-/amiiniluku reseptiä tehtäessä antaa komponenteille seossuhteen, joka ei ole optimaalinen. Raaka-aineiden mahdolliset epäpuhtaudet, kosteus ja virheellinen lämpötila vaikuttavat olennaisesti

niiden sekoittuvuuteen. Esipolymeerin liian matala lämpötila aiheuttaa raaka-aineen korkean viskositeetin, jolloin sekoittuminen vaikeutuu. Vastaavasti liian kuuma esipolymeeri vauhdittaa reaktioita, mikä saattaa muuttaa seoksen kemialla. Raaka-aineiden huonosta sekoittumisesta johtuen materiaalissa saattaa esiintyä esimerkiksi tahmeita alueita, ilmakuplia tai murtumia, jotka aiheuttavat muutoksia mekaanisiin ominaisuuksiin ja kovuuteen.

Näytteitä valmistettaessa raaka-aineiden punnitustarkkuus vaikuttaa olennaisesti saavutettavaan seossuhteeseen, ja sitä kautta myös toteutuneeseen indeksiin. Toisaalta tulosten koonnissa ja käsittelyssä huomioitiin ainoastaan sekoitukset, joiden todellinen indeksi oli riittävän lähellä tavoiteindeksiä. Muutokset stoikiometriassa voivat vaikuttaa rajustikin uretaanielastomeerin ominaisuuksiin. Herkimpiä muutokselle ovat materiaalit, joissa ketjunjatkajana on dioli. Koska useaan kertaan lämmitetyn esipolymeerin isosyanaattipitoisuus alkaa vähitellen pienentyä, on mahdollista, että joissain näytteissä NCO % ei enää olekaan vastannut täysin reseptiin syötettyä arvoa. Tämän seurauksena näytteistä mitatut kovuudet voivat jäädä odotettua matalammiksi.

Tehdyt mittaukset suoritettiin laboratorion testauslaitteilla työohjeiden mukaisesti. Suurimman osan testeistä suoritti sama henkilö, mikä on hyvä asia tulosten vertailtavuuden kannalta. Valmistettujen rinnakkaisnäytteiden avulla saatiin varmuutta tulosten oikeellisuudesta. Kulutuksenkeston tuloksiin saattoi vaikuttaa näytteessä mahdollisesti olevat ilmakuplat tai raaka-aineiden epätasainen sekoittuminen. Jäännöspuristumatestissä käytössä olleiden rajoitinlevyjen paksuuksien rajallisuus aiheutti sen, että paksuimpiin näytteisiin kohdistui haluttua suurempi puristus. Puristusvesihaudekokeessa näytteen pinnassa ollut vesi poistettiin paineilmalla puhaltamalla, mikä saattaa aiheuttaa pieniä vaihteluita saatuihin tuloksiin. Toisaalta kaikki puristusvesihaudekokeet suoritti sama henkilö, jolloin paineilmakuivaus suoritettiin kaikille näytteille samalla tekniikalla.

Opinnäytetyössä saavutettujen tulosten sekä kirjallisuustutkimuksen pohjalta voidaan todeta, että low free MDI -esipolymeerit ovat potentiaalisia kenkäpuristinhinnan valmistusmateriaaleja. Toki tulokset ovat ainoastaan suuntaa-antavia, sillä mittaukset on suoritettu puhtaasta uretaanielastomeerista ilman väri- ja lisäaineita tai lujitelankoja. Oikealla esipolymeerin ja ketjunjatkajan yhdistelmällä on kuitenkin mahdollista saavuttaa beltiltä vaadittavia ominaisuuksia kovuuden, kulutuksenkeston ja jäännöspuristuman osalta. Lisäksi puristusvesihaudekokeessa saavutetut tulokset ovat erinomaisia. Jatkotutkimusta

ajatellen tulisi selvittää LF MDI -esipolymeereilla saavutettavia muita ominaisuuksia esimerkiksi taivutuksenkeston, murtolujuuden- ja venymän sekä kemikaalin- ja hydrolyysinkeston osalta. Prosessoitavuutta voitaisiin testata koeajojen avulla, jolloin nähtäisiin miten materiaali käyttäytyy valettaessa. Väriaineen, pehmittimen ja katalyytin lisäämisellä on omat vaikutuksensa raaka-aineen prosessoitavuuteen ja saavutettaviin ominaisuuksiin.

LÄHTEET

Adiprene® Duracast® C930. 2011. Technical Information. Chemtura.

Adiprene® Duracast® E950. 2011. Tehnical Information. Chemtura.

Adiprene® Duracast® LM E615N. 2014. Technical Information. Chemtura.

Adiprene® LFP 950 A. 2011. Technical Information. Chemtura.

Adiprene® Ribbon Flow® Low Monomer. 2014. Technical Information. Chemtura.

Axson Merylithe. 2014. Adilithe ® LF 200. Certificate of analysis.

ChemBlink. Online Database of Chemicals from Around the World.

<http://www.chemblink.com/index.htm>

Clemitsen, I. R. 2008. Castable Polyurethane Elastomers. Taylor & Francis Group, CRC Press.

Demarest, C. 2014. Life Beyond MOCA. Cerulean Technologies. Tulostettu 24.3.2015.

http://www.pmahome.org/files/5013/9830/9213/341_Life_Beyond_MOCA.pdf

Fuest, R. W. 2009. Polyurethane Elastomers. Rubber Technology – Compounding and Testing for Performance (2nd edition). Editor Dick, J. Carl Hanser Verlag, Munich Germany.

Fuest, R. W. What Polyurethane? Where? Selecting the Right Polyurethane Elastomers for Demanding Applications. Chemtura. Tulostettu 25.2.2015.

<http://eu.adiprene.com/deployedfiles/ChemturaV8/AdipreneVibrathane/AdipreneVibrathane-en-US/Library/What%20Urethane-%20Where.pdf>

Hagfors, S. 2000. Valu-uretaanien IR-spektrien tulkinta. Työohje. Tamfelt Oyj.

Hauschild Engineering. 2003. SpeedMixer™ DAC 150 FV. Instruction manual.

Junnila, M. 2013. Veden vaikutus elastomeerin ominaisuuksiin. Opinnäytetyö. Tampereen ammattikorkeakoulu.

King, G. 2013. The substitution of MbOCA - a realistic alternative. Chemtura Corporation. Luettu 2.5.2015.

http://www.brenntag-nordic.com/fi/downloads/Dr_Brenntag_2014/September/MbOCA_Substitution_-_LFMDI-Final_English_Version_160713.pdf

Oksanen, T. 2007. Laboratorionäytteiden valmistus kertamuovista. Opinnäytetyö. Tampereen ammattikorkeakoulu.

Parekh, D. 2012. What are Castable Urethane Elastomers? Crosslink Technology Inc.

Tulostettu 19.3.2015. <http://www.crosslinktech.com/articles/what-are-castable-urethane-elastomers.html>

Pat. US 2003/0065124 A1. 2003. High performance polyurethane elastomers from MDI prepolymers with reduced content of free MDI monomer. Crompton Corporation, Middlebury, US. (Rosenberg et al.) 09/919,994; 2.8.2001. Julk. 3.4.2003.

Pat. US 6,884,904 B2. 2005. MDI-based polyurethane prepolymer with low monomeric MDI content. Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, US. (Smith et al.) 09/833,278; 12.4.2001. Julk. 26.4.2005.

Pat. WO 2014/120498 A1. 2014. Low free MDI prepolymers for rotational casting. Chemtura Corporation, Middlebury, US. (King et al.) PCT/US2014/012187, 20.1.2014. Julk. 7.8.2014.

Pinoniemi, S. 2009. Polyamidien ja polyuretaanien valmistaminen. Kandidaatintyö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Plyhm, T. 2009. Kestävän elastomeerin valmistus. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto.

Seppälä, J. 1999. Polymeeriteknologian perusteet. 3. tarkastettu ja korjattu painos. Hakapaino Oy, Helsinki.

SynUthane International Inc. & rapra technology. 2007. Understanding Polyurethanes. PU session 3: Polyurethane Elastomers.

Syrén-Roiha, T. 2012a. Tasomaisen tuotteen kovuuden määrittäminen. Työohje.

Syrén-Roiha, T. 2012b. Beltin kulutuksenkeston määrittäminen. Työohje

Syrén-Roiha, T. 2012c. Beltin jäännöspuristuman määrittäminen. Työohje

Szycher, M. 1999. Szycher's Handbook of Polyurethanes. CRC Press LLC.

Tammela, V. 1990. Polymeeritiede ja muoviteknologia. Osa III. Hakapaino Oy, Helsinki.

Työterveyslaitos. Perustelumuistio MOCA:n biologisen altistumisindikaattorin ohjeraja-arvolle. Luettu 23.4.2015. <http://www.ttl.fi/fi/palvelut/turvallisempi-tyoymparisto/biomonitorointi/Documents/MOCA.pdf>

Uhlig, K. 1999. Discovering Polyurethanes. Carl Hanser Verlag, Munich Germany.

Universitätsklinikum Regensburg. Luettu 5.5.2015. http://www.uniklinikum-regensburg.de/imperia/md/images/kliniken-institute/zahnaerztliche-prothetik/forschung/mischer_2.jpg

LIITTEET

Kaikki liitteet on poistettu julkisesta versiosta.